日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

06.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 6月18日

REC'D 2 5 JUL 2003

PCT

WIPO

出願番号 Application Number: 特願2002-176650

[ST. 10/C]:

[JP2002-176650]

出 願 人
Applicant(s):

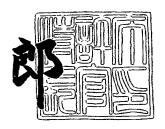
大阪瓦斯株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 9日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 太田信一



【書類名】

特許願

【整理番号】

42602JP

【提出日】

平成14年 6月18日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

F02M 25/08

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株

·式会社内

【氏名】

関 建司

【特許出願人】

【識別番号】

000000284

【氏名又は名称】

大阪瓦斯株式会社

【代理人】

【識別番号】

100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】

三枝 英二

【電話番号】

06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】

100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】

掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】

100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】

小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】

100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】

100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】

100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】

100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】

100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】

100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

001616

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書]

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9707382

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

キャニスター用潜熱蓄熱型吸着材及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蒸散燃料を吸着する吸着材と温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した粉末の蓄熱材とからなるキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

【請求項2】 吸着材が活性炭、活性アルミナ又はそれらの混合体である請求項1に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

【請求項3】 蓄熱材の平均粒径が吸着材の平均粒径の1/1000~1/ 10程度である請求項1又は2に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

【請求項4】 蓄熱材の平均粒径が5~500μm程度である請求項1、2 又は3に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載のキャニスター用潜熱蓄 熱型吸着材とバインダーとからなる成型体のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

【請求項6】 成型体の形状が、ペレット状、ディスク状及びブロック状からなる群から選ばれる少なくとも1つの形状である請求項5に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

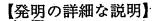
【請求項7】 蓄熱材を吸着材の粒子表面に吸着又は添着させることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

【請求項8】 蓄熱材を吸着材の粒子表面に静電的に吸着又は添着させることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

【請求項9】 蓄熱材と吸着材を均一混合することを特徴とする請求項1~ 6のいずれか1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

【請求項10】 懸濁媒体に蓄熱材を懸濁させたスラリーと吸着材とを混合し、乾燥することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

【請求項11】 請求項1~6のいずれか1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材が キャニスター容器に充填された燃料蒸散防止用キャニスター。



[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は車両の燃料蒸散防止装置いわゆるキャニスター及びその吸着材に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

一般に車両においては、公害対策の関係から、車両の停止時及び走行中に燃料 タンクや気化器のフロート室等の燃料貯留室に生じる蒸発燃料をカーボンキャニ スターに導いて、吸着材である活性炭に吸着させ、車両の走行時には大気をキャ ニスターに取り入れ、吸着燃料を脱離させて制御弁介在のもとにエンジンの吸気 管に送り込む。

[0003]

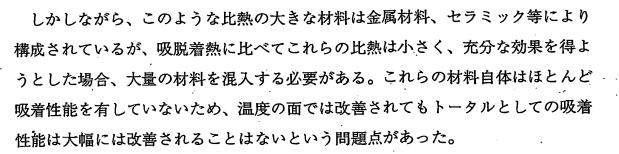
一般に、蒸発燃料に対する活性炭の吸着能は活性炭温度が低くなるほど高くなり、一方脱離性能は活性炭温度が高くなるほど高くなる。ところが蒸発燃料が活性炭に吸着される現象は発熱反応であり、蒸発燃料の吸着に伴って活性炭温度が上昇するため、その活性炭の吸着能は低下する。一方、蒸発燃料が活性炭から脱離する現象は吸熱反応であるから、蒸発燃料の脱離に伴って活性炭温度が低下するため、その活性炭の脱離性能は低下する。

[0004]

そこで、このような問題を解決しうるキャニスターとして、活性炭内にその活性炭よりも比熱の大きな粒状の材料を混入させたものが提案されている。このキャニスターにおいて、活性炭による蒸発燃料の吸着に起因して発生する熱を比熱の大きな材料の温度上昇のために消費させることにより活性炭の温度上昇を抑制し、一方、活性炭からの蒸発燃料の脱離に必要な熱を比熱の大きな材料より供給することにより活性炭の温度低下を抑制し、これにより吸着—脱離特性の向上を図るものである。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】



[0006]

本発明は前記の問題点に鑑み、吸脱着熱による温度変化を効果的に抑制することができ、ブタンワーキングキャパシティーの大きなキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材、その製造方法、及びキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材を用いたキャニスターを提供することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討を行なった結果、蒸散燃料を吸着する吸着材と温度に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した粉末の蓄熱材より構成される吸着材をキャニスター用の吸着材として用いることにより上記の目的を達成することを見出し、本発明を完成した。

[0008]

即ち、本発明は、以下のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材、その製造方法、及 び燃料蒸散防止用キャニスターを提供するものである。

[0009]

項1. 蒸散燃料を吸着する吸着材と温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した粉末の蓄熱材とからなるキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

[0010]

項2. 吸着材が活性炭、活性アルミナ又はそれらの混合体である項1に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

[0011]

項3. 蓄熱材の平均粒径が吸着剤の平均粒径の1/1000~1/10程度である項1又は2に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

[0012]

項4. 蓄熱材の平均粒径が5~500μm程度である項1、2又は3に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

[0013]

項5. 項1~4のいずれか1項に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材と バインダーとからなる成型体のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

[0014]

項6. 成型体の形状が、ペレット状、ディスク状及びブロック状からなる群から選ばれる少なくとも1つの形状である項5に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

[0015]

項7. 蓄熱材を吸着材の粒子表面に吸着又は添着させることを特徴とする項 1~6のいずれか1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

[0016]

項8. 蓄熱材を吸着材の粒子表面に静電的に吸着又は添着させることを特徴とする項1~6のいずれか1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

[0017]

項9. 蓄熱材と吸着材を均一混合することを特徴とする項1~6のいずれか 1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

[0.018]

項10. 懸濁媒体に蓄熱材を懸濁させたスラリーと吸着材とを混合し、乾燥することを特徴とする項1~6のいずれか1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

[0019]

項11. 項1~6のいずれか1項に記載の潜熱蓄熱型吸着材がキャニスター 容器に充填された燃料蒸散防止用キャニスター。

[0020]

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

[0021]

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、蒸散燃料を吸着する吸着材と温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化を伴う物質(以下「相変化物質」と呼ぶ)をマイクロカプセルに封入した粉末の蓄熱材とを混合することにより得られる。すなわち、本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、相変化物質を含む蓄熱材を、キャニスター用の吸着材の熱制御材として用いたことを特徴とする。

[0022]

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材が適用される蒸散燃料としては、例えば、自動車用ガソリン等が挙げられる。

[0023]

本発明に使用される蒸散燃料を吸着する吸着剤としては、一般的に使用されているキャニスター用の吸着剤であればよく、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、有機金属錯体、シリカ多孔体等、又はそれらの混合物が例示される。好適には活性炭、活性アルミナ、又はそれらの混合物が使用できる。とりわけ活性炭が好ましい。活性炭は、石炭系、ヤシガラ系、木質系、リグニン系等の種々の原料から得られるものを使用でき、水蒸気賦活品;炭酸ガス賦活品;リン酸、塩化亜鉛、アルカリ金属等による薬品賦活品等の活性炭の賦活品を使用できる。

[0024]

また本発明に適用される吸着材は、蒸散燃料の吸着能を上げるため細孔を有する粒子状又は粉末状のものが好ましい。吸着材の平均粒径は、例えば 10μ m~10mm程度であればよい。比表面積は、通常 $500\sim2500$ m $^2/g$ 程度、好ましくは $800\sim2300$ m $^2/g$ 程度であればよい。細孔径としては $10\sim50$ Å程度、好ましくは10-35 Å程度であればよい。

[0025]

本発明に使用される蓄熱材は、相変化物質を封入した粉末のマイクロカプセルからなる。

[0026]

蓄熱材に封入される相変化物質としては、相変化に伴って潜熱の吸収及び放出 を生じうる化合物であれば特に限定はない。相変化としては、例えば、固体一液 体間の相変化等を例示することができる。相変化物質が相変化を生じうる温度(例えば、融点、凝固点等) はキャニスターの用途に応じて適宜選択することがで きるが、通常0~50℃程度であればよい。好ましい化合物としては、例えば、 テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノ ナデカン、エイコサン、ドコサン等の直鎖の脂肪族炭化水素;天然ワックス;石 油ワックス;LiNO3・3H₂O、Na₂SO₄・10H₂O、Na₂HPO₄・12H₂O等の無機化合物の水和 物;カプリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸;炭素数が12~15の高級アルコール ;パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル等のエステル化合物等が挙げられる 。相変化物質は、融点を調整するために上記から選ばれる2種類以上の化合物を 併用してもよい。2種以上の相変化物質を併用する場合、各相変化物質の相変化 を生じる温度の差が、0~15℃程度となるような組み合わせが好ましい。

[0027]

また、相変化物質の過冷却現象を防止する為に、必要に応じ、その相変化物質 . の融点より高融点の化合物を添加しても良い。高融点化合物の具体例としては、 脂肪族炭化水素化合物、芳香族化合物、エステル類、カルボン酸類、アルコール 類、アマイド類等が挙げられる。高融点化合物は、1種単独で用いても、2種以 上を組み合わせてもよい。例えば、ヒマシ油などの混合物でもよい。

[0028]

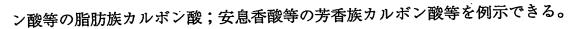
芳香族化合物としては、ハロゲン置換ベンゼン、ナフタレン等を例示できる。 ハロゲン置換ベンゼンとしては、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン等のジハ ロゲン化ベンゼンを例示できる。

[0029]

エステル類としては、メチルエイコサン酸等のモノアルコールの脂肪酸エステ ル;リノール酸グリセリド等のグリセリンの脂肪酸エステルを例示できる。

[0030]

カルボン酸類としては、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マル ガリン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、エイコサン酸、ヘンイコサン酸、ベヘ



[0031]

アルコール類としては、セチルアルコール、ヘプタデカノール、ステアリルア ルコール、ノナデカノール、エイコサノール等のモノアルコールを例示できる。

[0032]

アマイド類としては、エイコサン酸アマイド、ノナデシル酸アマイド、ステアリン酸アマイド、オレイン酸アマイド等の脂肪酸アマイドを例示できる。

[0033]

高融点化合物の含有濃度は、通常相変化物質に対して 0.5 w t %~30 w t %程度であり、好ましくは 1 w t %~15 w t %程度であればよい。

[0034]

マイクロカプセルの材料としては、公知の材料を用いることができ、例えば、 樹脂等の高分子化合物を例示できる。高分子化合物としては、ホルムアルデヒドーメラミン樹脂、メラミン樹脂、ホルムアルデヒドー尿素樹脂、尿素樹脂、尿素ーホルムアルデヒドーポリアクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリブチルメタクリレート、ゼラチン 等を例示できる。

[0035]

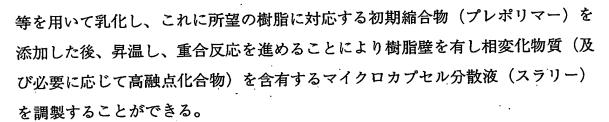
マイクロカプセルの材料と相変化物質の重量比は特に限定はないが、通常30:70~10:90程度であればよい。高融点化合物と相変化物質とを併用する場合には、高融点化合物と相変化物質の合計量が、マイクロカプセルの材料の重量に対して上記範囲内となるように設定することができる。

[0036]

本発明に使用される相変化物質をマイクロカプセル化する方法は、コアセルベーション法、界面重合法、in-situ法、酵母菌を用いた手法等の公知の方法を用いることが可能であり、いずれの方法においても本発明の効果は達成することができる。

[0037]

例えば、相変化物質(及び必要に応じて高融点化合物)を懸濁媒体中で乳化剤



[0038]

懸濁媒体としては、水が特に好ましいが、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール、アセトン等の水混和性の溶媒が使用できる。上記溶媒を混合して用いてもよい。

[0039]

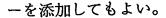
マイクロカプセルの粒径のコントロールは、カプセル化する際の乳化剤の種類と濃度、乳化時の温度および時間、乳化方法等の因子により変動するため、実験により最適な条件が設定される。マイクロカプセルの平均粒子径は、吸着剤との接触面積を考慮して、通常吸着剤の平均粒径に対し $1/1000\sim1/10$ 程度を有していればよい。具体的には、 $1\sim500\mu$ m程度であればよく、好ましくは、 $5\sim500\mu$ m程度である。

[0040]

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、吸着材粒子の表面にこの吸着材よりも小さな粒子径の蓄熱材が付着しており、蓄熱材と吸着材とが接触しているので伝熱効率が高く好ましい。例えば、蓄熱材と吸着材の平均粒子径を上述のようにコントロールすることにより、単に蓄熱材と吸着材を均一に混合しただけであっても、蓄熱材が吸着材の粒子表面に静電的に付着又は添着するので、充填密度が高くなり伝熱効率が大きくなる。ここで、混合方法としては、例えば、蓄熱材と吸着材を所定の容器又は袋に入れて振とうする方法、ミキサー、ニーダー等による撹拌機を用いる方法、回転式混合機を用いる方法等の公知の方法を選択できる(以下同じ)。また、蓄熱材と吸着材の分級(分離)が抑制されるので、吸脱着時の温度変化を長期間にわたり抑制することができる。

[0041]

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、蓄熱材と吸熱剤とが均一になる まで混合された混合物であっても、成型体であってもよく、必要に応じバインダ



[0042]

具体的には、上述の方法等により得られるマイクロカプセル分散液(スラリー)と吸着材とを均一になるまで混合し、その混合物を乾燥させることにより粉末状の目的物を得ることができる。或いはマイクロカプセル分散液(スラリー)を乾燥して得られる粉末状のマイクロカプセルと吸着材とを均一になるまで混合し、粉末の目的物を得ることもできる。

[0043]

更に、キャニスターからエンジン内への吸着材の飛散を抑えるため、本発明の 粉末の目的物を成型体にすることも可能である。成型は、粉末状の蓄熱材と吸着 材を混合して圧縮成型等により成型してもよく、またバインダーと混合して成型 してもよい。バインダーとしては、セルロース、フェノール樹脂、ポリビニルア ルコール、酢酸ビニル等の一般に使用されているものを制限なく使用できる。成 型体の形状としては、ペレット状、ディスク状、ブロック状等が例示される。

[0044]

本発明の潜熱蓄熱型吸着材において、蓄熱材と吸着材の比率は両者の性能に基づき当業者が適宜決定できる。蓄熱材の混合量は、通常吸着材100重量部に対して、10~50重量部程度であればよい。

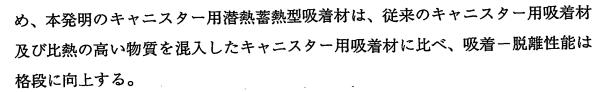
[0045]

本発明の吸着材は、キャニスターの容器に充填し、該容器に燃料タンクからの 蒸散燃料ガスを導入することでガスを吸着させることができる。ガスないし容器 の温度は、相変化物質の相変化温度(通常は融点)以下であるのが好ましい。

[0046]

【発明の効果】

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材をキャニスターに用いることにより、吸着材に対する蒸散燃料の吸着時に、その吸着により生じた吸着熱は蓄熱材へ伝達されて潜熱として蓄熱されるため、吸着材の温度上昇率が低下し、その結果吸着性能は大幅に向上する。また脱離時においては蓄熱材に蓄熱された熱が吸着層に伝熱され吸着材の温度低下を抑制し、より一層脱離性能が向上する。そのた



[0047]

また、キャニスターの吸着時の発熱による温度上昇が低く抑えられることにより、キャニスター容器の材質を耐熱温度のより低い安価な材料を使用することが可能となり、小型・低コストなキャニスターを供給できる。

[0048]

【実施例】

以下に、本発明を実施例により詳細に説明する。尚、本発明は実施例に限定されるものではない。

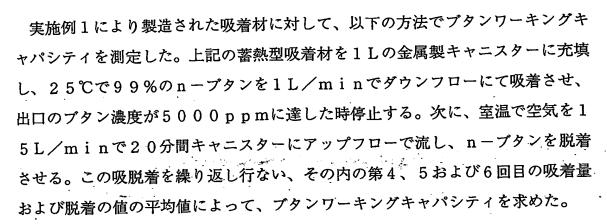
[0049]

実施例1

メラミン粉末5gに37%ホルムアルデヒド水溶液6.5gと水10gを加え、pHを8に調整した後、約70℃まで加熱しメラミンーホルムアルデヒド初期縮合物水溶液を得た。pHを4.5に調整したスチレン無水酸共重合体のナトリウム塩水溶液100g中に、相変化を伴う化合物としてnーオクタデカン70gを溶解し液を上記水溶液に激しく撹拌しながら添加し、粒径が約10μmになるまで乳化を行った。上記乳化液に上記メラミンーホルムアルデヒド初期縮合水溶液全量を添加し、70℃で2時間撹拌を行った後、pHを9に調整しカプセル化を行った。反応終了後、カプセルを吸引ろ過し、乾燥することにより約15μmの粒径を有するカプセルを得た。このカプセルと0.2mm~3mmの粒径を有する破砕活性炭を混合比率が活性炭に対してカプセルの量が15wt%になるように均一に混合し、乾燥させることにより目的物であるマイクロカプセルが活性炭の表面に分散した蓄熱型吸着材を得た。なお、用いた活性炭は比表面積1250mm2/g、細孔容積0.71m1/g、平均細孔径12単位の0.50mm~2.36mmの破砕石炭系活性炭である。

[0050]

実施例2



[0051]

その結果、ブタンワーキングキャパシティは1Lのキャニスター容器に対して 46.7g/Lであった。

[0052]

比較例1

実施例2と同様にして活性炭のみのブタンワーキングキャパシティの測定を行なったところ、1Lのキャニスター容器に対して41.6g/Lであった。

[0053]

以上の結果から明らかなように、蓄熱材を混入することにより、ブタンワーキングキャパシティが向上する。

[0054]

実施例1において相変化を伴う化合物として用いたn-オクタデカンの代わりに、エイコサンを用いて同様の方法で蓄熱型吸着材を得た。それを用いて実施例2と同じ方法によりブタンワーキングキャパシティを測定したところ、比較例1より向上した。

[0055]

また、実施例1においてn-オクタデカンの代わりに、カプリル酸を用いて蓄熱型吸着材を得、それを用いて実施例2と同じ方法によりブタンワーキングキャパシティを測定したところ、比較例1より向上した。

$[0\ 0\ 5\ 6]$

また、実施例1においてn-オクタデカンの代わりに、パルミチン酸メチルを 用いて蓄熱型吸着材を得、それを用いて実施例2と同じ方法によりブタンワーキ ングキャパシティを測定したところ、比較例1より向上した。



【要約】

【課題】 本発明は、吸脱着熱による温度変化を効果的に抑制することができ、ブタンワーキングキャパシティーの大きなキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材、その製造方法、及びキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材を用いたキャニスターを提供する。

【解決手段】 蒸散燃料を吸着する吸着材と温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した粉末の蓄熱材からなるキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材、その製造方法等に関する。

【選択図】 なし

特願2002-176650

出願人履歴情報

識別番号

[000000284]

1. 変更年月日 [変更理由] 1990年 8月 8日

住 所 新規登録

氏 名 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社

2. 変更年月日 [変更理由] 2003年 4月 3日

名称変更

住所変更

. 住 所 氏 名 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社